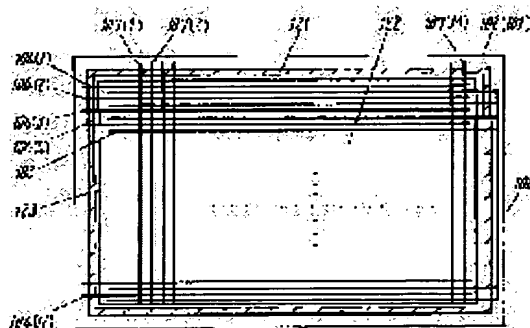


(11)Publication number : 2003-238954
(43)Date of publication of application : 27.08.2003

C09K 11/59
C09K 11/08
H01J 11/02

(72)Inventor : KAWAMURA HIROYUKI
SUGIMOTO KAZUHIKO
OTANI MITSUHIRO
AOKI MASAKI
HIBINO JUNICHI



[Date of request for examination]	28.01.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238954

(P2003-238954A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/59
11/08

識別記号

C P R

F I

C 0 9 K 11/59
11/08

テマコード*(参考)

C P R 4 H 0 0 1
B 5 C 0 4 0
G
B

H 0 1 J 11/02

H 0 1 J 11/02

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願2002-39506(P2002-39506)

(22)出願日

平成14年2月18日(2002.2.18)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 河村 浩幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 杉本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

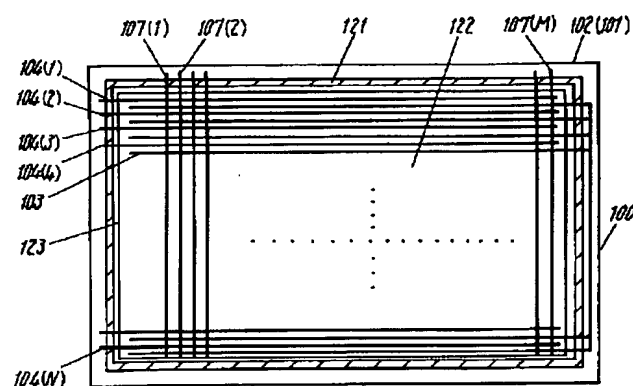
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

(57)【要約】

【課題】 プラズマディスプレイ装置において、青色蛍光体のCa、Sr、Ba、Euイオン近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水や炭化水素の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化、または放電特性の改善を行うことを目的とする。

【解決手段】 プラズマディスプレイ装置において、青色蛍光体を構成するEu原子のうち、2価のEuイオン濃度が40%~95%で、3価のEuイオン濃度が5%~60%である $\text{Me}_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ (ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種)で表される化合物で蛍光体層を構成したことにより、パネル製造工程での輝度劣化の少ない高輝度なプラズマディスプレイ装置が得られる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、青色蛍光体を構成するEu原子のうち、2価のEuイオン濃度が40%~95%で、3価のEuイオン濃度が5%~60%である $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）で表される化合物で構成したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項2】 $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）で表される化合物において、xが0.2以下、0.02以上であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項3】 紫外線により励起されて可視光を発光する $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）の結晶構造からなる蛍光体であって、その蛍光体を構成するEu原子のうち、2価のEuイオン濃度が40%~95%で3価のEuイオン濃度が5%~60%であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）で表される化合物において、xが0.2以下、0.02以上であることを特徴とする請求項3記載の蛍光体。

【請求項5】 2価のEuイオンを母体に持つ $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）の蛍光体を酸化雰囲気中で焼成して、2価のEuイオンのうちの5%~60%を3価にすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項6】 2価のEuイオンを母体に持つ $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）の蛍光体粉末をアルコール溶液中でAl、La、Siの元素を含有するアルコキシド、またはアセチルアセトンと共に混合して加水分解させ、アルコールを除去した後酸化雰囲気中で焼成して、2価のEuイオンのうちの5%~60%を3価にしな

がら蛍光体の表面にAl、La、Siの酸化物、またはフッ化物を形成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項7】 2価のEuイオンを持つ $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）の蛍光体を酸化雰囲気中で焼成する工程の酸化雰囲気が、酸素、酸素-窒素、オゾン-窒素、または水蒸気-窒素であり、焼成温度が350℃~1000℃であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体の製造方法。

【請求項8】 Ca、Ba、Sr、Mg、Si、Euを

含有する酸化物、炭酸化物、または金属塩を混合する工程と、その混合物を空气中で焼成して炭酸や塩を分解する工程と、還元雰囲気中で焼成してEu原子の状態を2価にする工程と、酸化雰囲気中で焼成してEuの2価が40%~95%で3価が5%~60%にする工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、テレビなどの画像表示に用いられ、かつ紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPという）を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤

（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $(Ygd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉碎してふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2μ~5μm、青の平均粒径：3μ~10μm）を行ってから使用している。

【0005】蛍光体粒子を粉碎、ふるいわけ（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法、または細いノズルから蛍光体インキを吐出させるインキジェット法等が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに、粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからであ

(3)

3

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体中の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガス、または炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ や $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ のような2価のEuイオンが発光中心となる青色蛍光体の場合は、本来安定である3価のEuを2価に還元しているため、結晶中に還元時に出来る酸素欠陥を有している。特に、Euの置換量が多くなるとその欠陥量が増大するという課題を有している（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp310）。このため、蛍光体結晶中のCa、Sr、Ba、Euイオン近傍の酸素欠陥に空気中に存在する水や炭化水素が選択的に吸着してしまう。したがって、パネル製造工程中で水や炭化水素が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体やMgOと反応して輝度劣化や色度変化（色度変化による色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった課題が発生する。

【0007】また、水や炭化水素系ガスが選択的に青色蛍光体に吸着するためペーストやインキを作製する時、バインダー中のエチルセルロースが、青色蛍光体に吸着しにくくなるため、蛍光体とエチルセルロースが分離しやすくなる。エチルセルロースと蛍光体が分離すると、細いノズルから蛍光体インキを塗布する場合、蛍光体は速度勾配がゼロとなるノズル開口部付近に堆積し、結果としてノズルの目詰まりを起こすという課題が発生する。

【0008】これらの課題を解決するために、従来これらの欠陥の修復することを目的に蛍光体表面に Al_2O_3 の結晶を全面にコーティングする方法が考案されている（例えば、特開平2001-55567号公報）。しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題及びコーティングしてもなお紫外線による輝度の低下という課題があった。

【0009】本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、青色蛍光体のCa、Sr、Ba、Euイオン近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水や炭化水素の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化、または放電特性の改善を行うことを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、青色蛍光体を構成するEu原子のうち、2価のEuイオン濃度が40%～95%で、3価のEuイオン濃度が5%～60%である $\text{Me}_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少

4

なくとも1種）で表される化合物で蛍光体層を構成したものである。

【0011】

【発明の実施の形態】ところで、PDPなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作製されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に、固相反応では蛍光体を還元雰囲気で焼成したり、粉碎したりすることで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が147nmの紫外線によっても、蛍光体に欠陥が発生するという事柄も知られている（例えば、電子情報通信学会 技術研究報告、EID99-94 2000年1月27日）。

【0012】特に、2価のEuが発光イオン青色蛍光体（ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ ）は、蛍光体自身に酸素欠陥を有していることも知られている（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 PP310）。

【0013】従来の青色蛍光体についてこれらの欠陥が発生することそのものが、輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル駆動時に発生するイオンによる蛍光体への衝撃によってできる欠陥や、波長147nmの紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。

【0014】本発明は、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、Ca、Sr、Ba、Euイオン近傍の酸素（O）欠陥に選択的に水や炭酸ガス、または炭化水素系ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水や炭化水素と反応して輝度劣化や色ずれが起こることを見出した。すなわち、青色蛍光体中のCa、Sr、Ba、Euイオン近傍の酸素欠陥に水や炭酸ガス、または炭化水素系ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。

【0015】また、これらの欠陥に水や炭酸ガス、または炭化水素ガスが選択的に青色蛍光体に吸着するバインダー中のエチルセルロースが蛍光体に吸着しにくくなる。そのため、蛍光体同士がエチルセルロースを介して互いに結合しなくなり、細いノズルから蛍光体インキを塗布するインキジェット法により蛍光体層を形成する時に、速度勾配がゼロとなるノズル開口部近傍に蛍光体粒子が堆積して目詰まりを起こすという知見も得た。

【0016】本発明は、これらの知見に基づき、青色蛍光体中の酸素欠陥を低減させることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止やノズルの目詰まりの防止を行ったものである。すなわち、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ のMe、Mg、Euイオン近傍の酸素欠陥を低減させるために、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）の結晶構造

(4)

5

を有する青色蛍光体中のCa、Sr、Baイオンと置換している2価のEuイオンの一部を3価のEuイオンで置換することで、青色蛍光体の酸素欠陥を低減させたものである。

【0017】青色蛍光体である $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 中のEu（ユーロピウム）は、 $\text{Me}=\text{Ca}$ （カルシウム）、Sr（ストロンチウム）あるいはBa（バリウム）の格子に入り2価のプラスイオンとして存在しているその2価イオンのうちの一部を蛍光体の酸化等によって3価のEuイオンで置換するとプラスの電荷が結晶中に増大する、この+電荷を中和するために（電荷を補償するために）Ca、Sr、Ba、Euイオンの近傍の酸素欠陥を一電荷を持つ酸素が埋めるため、結果としての酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

【0018】また、酸素欠陥が少なければ少ないほど、各工程での劣化の度合いが少なくなる。ただし、3価のイオンが多くなりすぎると、輝度が低下してしまうので好ましくなく、Euの3価の量の特に好ましい量は、5%～60%である。

【0019】本発明の蛍光体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物、または硝酸化物原料をフラックス（ CaF_2 、 MgF_2 、 EuF_3 等）を用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸塩を用い、これらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、または蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 中のEuの2価のイオンを3価のイオンでその一部を置換することの効果があることが判明した。

【0020】ここで、蛍光体の製造方法の一例として、青色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 、等の炭酸化物や酸化物と、必要に応じて焼結促進剤としてのフラックス（ CaF_3 、 EuF_3 、 BaCl_2 ）を少量加えて1000℃～1400℃で2時間水素-窒素（ H_2-N_2 ）中で焼成後（この時点ではEuはすべて2価）、これを粉碎及びふるい分けを行い、次にこの蛍光体を酸素（ O_2 ）中、酸素-窒素（ N_2 ）中、水蒸気-窒素中、またはオゾン（ O_3 ）-窒素中の酸化雰囲気中で350℃～1000℃で焼成して、Eu2価の一部を3価にする。ただし、酸化雰囲気での焼成は、1000℃～1400℃での還元工程後同じ炉で降温時の1000℃～350℃の間に酸化させても良い。

【0021】水溶液から蛍光体を作製する液相法の場合は、蛍光体を構成する元素を含有する有機金属塩（例えばアルコキシドやアセチルアセトン）、または硝酸塩を水に溶解した後、加水分解して共沈物（水和物）を作製

6

し、それを水熱合成（オートクレーブ中で結晶化）や、空气中で焼成、または高温炉中に噴霧して得られた粉体を1000℃～1400℃で2時間、還元性雰囲気（ H_2 25%、 N_2 中）で焼成し粉碎とふるい分けする。次にこれを O_2 、 O_2-N_2 、 O_3-N_2 中で350℃～1000℃で焼成して蛍光体とする。

【0022】なお、Eu2価に対するEu3価の量は、5%～60%が好ましい。置換量が5%以下ではノズルの目詰まりや輝度劣化を防止する効果が少なく、60%以上になると蛍光体の輝度の低下が見られるため好ましくない。また、前記の2価のEuイオンの一部が3価になったことについては、EXAFS（X-ray absorption near edge structure）の測定により同定した。

【0023】このように従来の青色蛍光体粉作製工程を用いて、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちいずれか一種以上）結晶中のEuの2価イオンをEuの3価のイオンで一部置換することで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水や炭化水素に対して強い（蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエーシング工程、またはパネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに耐久性を持つ）青色蛍光体が得られる。また、インキジェット法で蛍光体層を塗布してもノズルの目詰まりが起らない。

【0024】すなわち、本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 結晶中の2価のEuイオンのうち、5%～60%を3価のEuイオンにした青色蛍光体粒子から構成されていることを特徴とする。

【0025】 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）のEuイオンのうち、5%～60%を3価のEuイオンにした青色蛍光体粒子は、粒径が0.05 μm ～3 μm と小さく、粒度分布も良好である。また、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であれば、さらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上するとともに、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0026】ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1 μm ～2.0 μm の範囲がさらに好ましい。また、粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で最小値が平均値の1/4以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅

(5)

7

く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率が高い状態に保たれる。また $3.0\mu\text{m}$ 以上であると、蛍光体の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上必要となり放電空間が十分確保できない。 $0.1\mu\text{m}$ 以下であると欠陥が生じやすく輝度が向上しない。

【0027】また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の $8\sim 25$ 倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ、放電空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であるとその効果は大きい（映像情報メディア学会 IDY2000-317, PP32）。

【0028】ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、2価のEuイオンのうち、 $5\%\sim 60\%$ 3価のEuにした $\text{Me}_{1-x}\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}_x$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるXの値は、 $0.02\leq X\leq 0.20$ であれば輝度が高く好ましい。またCa、Sr、Baの組み合わせは、各元素単独でも、混合でも良いが、CaとSr、CaとBaの組み合わせが特に良い。

【0029】また、プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_2\text{XO}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05\leq X\leq 0.20$ であれば、輝度及び輝度劣化に優れ好ましい。

【0030】また、プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、もしくは $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.01\leq X\leq 0.10$ であることが、輝度及び輝度劣化に優れるため好ましい。

【0031】また、本発明に係るPDPの製造方法は、背面パネルの基板上に、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）からなる青色蛍光体の2価のEuのうち、 $5\%\sim 60\%$ を3価のEuイオンにした青色蛍光体粒子、赤色蛍光体粒子及び緑色蛍光体粒子と、バインダとからなるペーストをノズルから塗布して配設する配設工程と、そのパネル上に配設されたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された背面パネルと表示電極を形成した前面パネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えており、輝度、および輝度劣化に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

8

【0032】また、本発明にかかる蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、 $\text{MeMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ （ただし、Meは、Ca、Sr、Baのうちの少なくとも1種）からなる青色蛍光体の2価のEuのうち、 $5\%\sim 60\%$ を3価のEuにした構成とすることにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度及び輝度劣化に優れた蛍光灯とすることができる。

【0033】以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について、図面を参照しながら説明する。

【0034】図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2は、PDPの画像表示領域について一部を断面で示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。

【0035】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極群107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121とからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103及び表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。123は画像表示領域である。

【0036】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置に接続することによりプラズマディスプレイ装置が構成されている。

【0037】プラズマディスプレイ装置は、図3に示すように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有しており、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

(6)

9

【0038】次に、上述したPDPについて、その製造方法を図4及び図5を参照しながら説明する。

【0039】前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上から誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

【0040】表示電極103及び表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電極と銀からなるバス電極とから構成される電極であって、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0041】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、PbO（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）、及びAl₂O₃（5wt%）と有機バインダ（αターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセトリオレエート）を混入させてもよい。

【0042】MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。

【0043】一方、背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷法やフォトリソ法で形成し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

【0044】図4はPDP100の一部断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130μm～240μm程度に規定される。そして、隔壁109間の溝に、赤色（R）、緑色（G）、及びMe_{1-x}MgSi₂O₆:Eu_xの2価のEuイオンのうち、5%～6

10

0%が3価のEuイオンで置換された青色（B）の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなる。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加しさらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、及び青色蛍光体層に用いる2価のEuイオンのうち、5%～60%が3価のEuイオンに置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

【0045】このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁部に封着用ガラスを配置し、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121（図1）を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空（例えば、1.1×10⁻⁴Pa）に排気した後、放電ガス（例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス）を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

【0046】図5は、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240（内径が30μm～120μm）が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになってい。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上で、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のために隔壁109間の間隔W（約130

(7)

11

$\mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$) 以下にすることが望ましく、通常 $30 \mu\text{m} \sim 130 \mu\text{m}$ に設定される。

【0047】ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500～30000CP (センチポイズ) の範囲に保たれている。

【0048】なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0049】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0050】蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～30000センチポイズ (CP) となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤 (0.1～5wt%) 等を添加してもよい。

【0051】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}B_2O_3 : Eu_x$ 、または $Y_2X_3O_3 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0052】緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ 、または $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Ba元素及びZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

【0053】青色蛍光体としては、 $Me_{1-x}MgSi_2O_6 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Me_{1-x}MgSi_2O_6 : Eu_x$ は、その母体材料を構成する2価のM

12

e (Meは、Ca、Sr、Baのうちのいずれか一種以上) 元素の一部が2価のEuに置換された化合物である。ここで、Me元素に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.02 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。また前記2価のEuイオンと置換させる3価のEuイオンの置換量は $MeEu^{(+2)}_{1-a}Eu^{(+3)}_aMgSi_2O_6 : Eu$ とすると $0.05 \leq a \leq 0.60$ の範囲となることが好ましい。すなわち5%～60%の範囲がノズルの目詰まり防止に対して特に好ましい。

【0054】これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0055】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い (インキの0.1～10wt%を混合)、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0056】本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0057】①青色蛍光体

(水熱合成法による $Me_{1-x}MgSi_2O_6 : Eu_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸カルシウム $Ca(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、酸化ケイ素 SiO_2 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が化学式となるように混合し (ただし、 $0.02 \leq x \leq 0.2$)、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒 (メタノール、エタノールなど) が含まれていても使用することができる。

【0058】次に、水和混合液を金、または白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定温度 ($100 \sim 300^\circ\text{C}$)、所定圧力 ($0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$) の下で水熱合成 (12～20時間) を行う。

【0059】次に、この粉体を還元雰囲気下 (例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気) で、所定温度、所定時間 (例えば、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で2時間) 焼成し次にこれを分級し、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 中 $350^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することにより、還元雰囲気下で作製した青色蛍光体中の2価のEu (還元雰囲気下で作製した青色蛍光体のEuはほとんど2価) のうち、5%～60%を3価のEuで置換した所望の青色蛍光体 $Me_{1-x}MgSi_2O_6 : Eu_x$ を得ることができる。2価から3価への置換量のコントロールは、 O_2 濃度、酸化時間、酸化温度を調整した。

(8)

13

【0060】また、 O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成する時に、 Al_2O_3 や SiO_2 、 La_2O_3 、等の酸化物や LaF_2 、 AlF_3 、等のフッ化物をこれらの元素を含有する有機化合物（例えばアルコキシドやアセチルアセトン）を用いて、蛍光体表面に加水分解法（蛍光体粉とアルコール、及び有機化合物を混合して有機化合物を蛍光体表面で加水分解しその後アルコールを除去し焼成する方法）を用いて付着させれば、青色蛍光体の劣化特性やノズルの目詰まりはさらに改良される。なお、これらの酸化物やフッ化物のコーティング量は、紫外線が通過する必要から必要最小限が望ましい。すなわち $0.1\mu m$ 以下、特に $0.01\mu m$ 以下が望ましい。

【0061】また、水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく（平均粒径： $0.05\mu m \sim 2.0\mu m$ 程度）形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば 0.9 以上 1.0 以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0062】また、前記水和混合物を金、または白金の容器に入れずに、この水和混合物をイブズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によって得られた青色蛍光体を用い、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、または O_3-N_2 中で焼成しても作製することができる。

（空气中焼成法による $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ について）この蛍光体は、上述した $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0063】原料として、水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、酸化珪素 SiO_2 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての EuF_3 とともに混合し、これを空气中 $1100^\circ C$ で焼成した後、還元雰囲気下（例えば水素を 5% 、窒素を 95% の雰囲気）で所定温度（ $1100^\circ C$ から $1400^\circ C$ で2時間）焼成する。次に、 $1100^\circ C \sim 1400^\circ C$ の降温中の $1000^\circ C$ 以下 $350^\circ C$ 以上で O_2-N_2 、 O_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 を焼成炉に導入して、 Eu の2価イオンの一部を3価のイオンで置換した青色蛍光体を得る。

【0064】なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Al 、 Eu 等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。また、 O_2 、 O_2-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成するとき、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlF_3 、 La_2O_3 、 LaF_2 等を、同時に金属アルコキシ

14

ドやアセチルアセトンを用いた加水分解法によってコーティングすれば、蛍光体の劣化特性はさらに改良される。

【0065】②緑色蛍光体

（ $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ について）まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $2-X:1:X$ （ $0.01 \leq X \leq 0.10$ ）となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら $1500^\circ C$ に加熱した後、噴霧して緑色蛍光体を作製する。

（ $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ について）まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ がモル比で $1-X:12:X$ （ $0.01 \leq X \leq 0.10$ ）となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0066】次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液（例えばアンモニア水溶液）を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力（例えば、温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2M \sim 10MPa$ ）の条件下で、所定時間（例えば、 $2 \sim 20$ 時間）水熱合成を行う。

【0067】その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1\mu m \sim 2.0\mu m$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこの粉体を空气中で $800^\circ C \sim 1100^\circ C$ でアニール後分級して、緑色の蛍光体とする。

【0068】③赤色蛍光体

（ $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について）混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリミウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ （ $0.05 \leq X \leq 0.20$ ）（ Y と Gd の比は 65 対 35 ）となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

（ $Y_2XO_3:Eu_x$ について）混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_2$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_2$ を混合し、モル比が $2-X:X$ （ $0.05 \leq X \leq 0.30$ ）となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0069】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

【0070】その後、水熱合成工程において、この水和

(9)

15

物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $\text{Y}_2\text{XO}_3 : \text{Eu}_x$ が得られる。

【0071】次に、この蛍光体を空気中で $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 2 時間アニールした後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0072】なお、上述した PDP 100 の蛍光体層 110R、110G については、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層 110B については、蛍光体を構成する Eu 2 価のイオンの一部を Eu の 3 価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて、各工程での劣化が大きい。そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることで白表示の色温度を改善していたが、本発明にかかる製造方法により製造された青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下げる必要が不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度を意図的に下げる必要が不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を*

16

* 保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。

【0073】また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成する 2 価の Eu イオンを 3 価の Eu イオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

【0074】以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

【0075】作製した各プラズマディスプレイ装置は、42 インチの大きさを持ち（リブピッチ $150 \mu\text{m}$ の HD-TV 仕様）、誘電体ガラス層の厚みは $20 \mu\text{m}$ 、MgO 保護層の厚みは $0.5 \mu\text{m}$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は 0.08 mm となるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを 5% 混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入されている。

【0076】サンプル 1～10 のプラズマディスプレイ装置に用いる各青色蛍光体粒子には、蛍光体を構成する 2 価の Eu イオンを 3 価の Eu イオンで置換した蛍光体を用い、それぞれの合成条件を表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

試料 番号	青色蛍光体 ($\text{Me}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}_x$)				赤色蛍光体 ($(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{BO}_3 : \text{Eu}_x$)		緑色蛍光体 ($(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$)	
	Me 及び Me に対する Eu の量、x	製造方法	2 価の Eu を 3 価の Eu にする方法	Eu 2 価に対する Eu 3 価の量	コーティング膜	Eu の量 x	Mn の量 x	製造方法
1	Ca, x=0.02	水熱合成法	H_2O 中、 520°C 60 分酸化処理	5.00%	Al_2O_3	x=0.1	固相反応法	x=0.01 噴霧法
2	$\text{Ca}/\text{Sr}=1/0.1$, x=0.05	固相反応法 (フラスコ法)	H_2O 中、 610°C 80 分酸化処理	15.00%	SiO_2	x=0.2	噴霧法	x=0.02 水熱合成法
3	$\text{Ca}/\text{Sr}=1/0.1$, x=0.1	噴霧法	$\text{N}_2\text{-O}_2$ (3%) 中、 700°C 80 分酸化処理	25.50%	La_2O_3	x=0.3	水溶液法	x=0.05 固相反応法
4	$\text{Ca}/\text{Sr}/\text{Ba}=1/0.1/0.1$, x=0.2	水溶液法	$\text{N}_2\text{-O}_2$ (30%) 中、 900°C 80 分酸化処理	55.00%	LaF_3	x=0.15	水熱合成法	x=0.1 "
青色蛍光体 ($\text{Me}_x\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}_x$)								
5	$\text{Ca}/\text{Sr}=1/1$, x=0.2	固相反応法 (フラスコ法)	降温中 1000°C 以下で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (20%) 導入し酸化処理	80.00%	SiO_2	x=0.01	水熱合成法	x=0.01 水熱合成法
6	$\text{Ca}/\text{Sr}/\text{Ba}=1/1/1$, x=0.15	水熱合成法	降温中 800°C 以下で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (20%) 導入し酸化処理	41.50%	AlF_3	x=0.1	噴霧法	x=0.02 噴霧法
7	Sr, x=0.15	噴霧法	降温中 750°C 以下で $\text{N}_2\text{-O}_2$ (1%) 導入し酸化処理	20.20%	なし	x=0.15	水溶液法	x=0.05 固相反応法
8	Ba, x=0.05	固相反応法	H_2O (0.5%) - N_2 中、 700°C 60 分酸化処理	10.10%	なし	x=0.2	固相反応法	x=0.1 "
9	$\text{Ca}/\text{Sr}=1/0.5$, x=0.05	"	N_2 - (5%) O_2 中、 300°C 60 分酸化処理	20.10%	なし	"	"	"
10	$\text{Sr}/\text{Ba}=1/0.5$, x=0.1	"	N_2 - (20%) O_2 中、 900°C 60 分酸化処理	35.50%	なし	x=0.15	水溶液法	x=0.01 水熱合成法
11*	Ca, x=0.1	固相反応法	なし	なし	なし	"	"	"

* 試料番号 11 は比較例

【0078】サンプル 1～4 は、赤色蛍光体に $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3 : \text{Eu}_x$ 、緑色蛍光体に $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$:

(10)

17

Mn_x 、青色蛍光体に $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ を用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となる Eu 、 Mn の置換比率、すなわち Y 、 Me 元素（ただし、 Me は、 Ca 、 Sr 、 Ba のうちの少なくとも 1 種）に対する Eu の置換比率、および Zn 元素に対する Mn の置換比率および 2 価の Eu イオンと置換する 3 価の Eu イオン量を表 1 のように変化させたものである。また、サンプル 1～4 の青色蛍光体は、コーティングする元素を含有した金属アルコキシド、またはアセチルアセトンを用いて加水分解法で酸化物、またはフッ化物をコーティングしたものである。

【0079】サンプル 5～10 は、赤色蛍光体に $Y_2O_3:Eu_x$ 、緑色蛍光体に $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ 、青色蛍光体に $Me_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$ を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件、発光中心の置換比率及び青色蛍光体を構成する 2 価の Eu イオンと置換する 3 価の Eu イオン量を表 1 のように変化させたものである。また、サンプル 5～6 は、加水分解法にて酸化物、またはフッ化物をコーティングしたものである。

【0080】また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

【0081】そのときの蛍光体インキの粘度（25℃）について測定した結果を、いずれも粘度が 1500～30000CP の範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布され、しかも目詰まり無く塗布できた。また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径 0.1～3.0 μm 、最大粒径 8 μm 以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0082】サンプル 11 は、各色蛍光粒子には特に処理は行っていない従来の $CaMgSi_2O_6:Eu$ 蛍光体

18

粒子を用いたサンプルである。

【0083】なお、表 1 の Eu イオンの 2 価、3 価の測定は、XANES 法（X-ray absorption near edge structure）で測定した。

【0084】（実験 1）作製されたサンプル 1～10 及び比較サンプル 11 について、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程（520℃、20 分）において、各色の輝度がどう変化するかをモデル実験（各色の焼成前後の変化率、焼成前は粉体の焼成後はペーストを塗布、焼成後の輝度を測定）で行い、輝度及び輝度変化率を測定した。

【0085】（実験 2）パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程（封着工程 450℃、20 分）前後の各蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

【0086】（実験 3）パネルを各色に点燈した時の輝度及び輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧 200V、周波数 100kHz の放電維持パルスで 100 時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率（ $\frac{\text{印加後の輝度}-\text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$ ）を求めた。

【0087】また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしている。また、パネルの輝度分布については白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。また目詰まりについては、内径 80 μm のノズルを用い 200 時間連続塗布を行いノズルの目詰まりの有無を調べた。

【0088】これら実験 1～3 の各色の輝度及び輝度劣化変化率についての結果を表 2 に示す。

【0089】

【表 2】

試料番号	背面パネル工程蛍光体焼成 520℃ による輝度劣化率 (%)			パネル張り合せ工程封着時 (450℃) における蛍光体の輝度劣化率 (%)			200V、100kHz の放電維持パルス 100 時間印加後のパルスの輝度変化率 (%)			アドレス放電時のアドレスミス及びノイズの目詰まり (200 時間での有無)	青色全面点燈時の輝度 Cd/cm^2
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
1	-0.3	-1.2	-4.9	-0.3	-2.6	-13.0	-0.7	-4.4	-14.5	共になし	85.2
2	-0.1	-1.3	-4.0	-0.2	-2.4	-13.2	-0.6	-4.1	-14.2	"	86
3	-0.1	-1.4	-4.5	-0.1	-2.3	-12.9	-0.5	-4.0	-14.6	"	84.1
4	0	-1.4	-4.7	-0.1	-2.2	-12.7	-0.2	-4.2	-14.1	"	83
5	0.0	-1.5	-4.9	0.0	-2.0	-12.9	0.0	4.3	-14.8	"	85
6	0.0	-1.2	-4.3	0.0	-2.3	-12.6	-0.2	-4.1	-14.9	"	85
7	-0.2	-1.4	-4.5	-0.2	-2.4	-12.3	-0.3	-4.2	-14.7	"	87
8	-0.1	-1.2	-4.3	-0.3	-2.5	-12.5	-0.4	-4.3	-15.1	"	83.5
9	-0.2	-1.5	-4.1	-0.2	-2.1	-12.8	-0.5	-4.1	-15.6	"	84
10	0.0	-1.3	-4.2	-0.2	-2.3	-13.0	-0.2	-4.1	-14.8	"	85
11*	-4.6	-1.3	-4.2	-14.5	-2.3	-13	-11	-4.2	14.4	共にあり	61

* 試料番号 11 は比較例

(11)

19

【0090】表2に示すように比較サンプル11において、青色蛍光体において2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換していないサンプルでは、各工程における輝度劣化率が大きく、特に青色は蛍光体焼成工程で4.65%、封着工程で14.5%、200V、100kHzの加速寿命テストで11%の輝度低下が見られまたアドレスミスやノズルの目詰まりがあるのに対し、サンプル1~10については青色の変化率がすべて0.7%以下の値となっており、しかもアドレスミスもない。

【0091】これは、青色蛍光体を構成する2価のEuイオンのうち、5%~60%を3価のEuイオンで置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥（特にCa、Sr、Eu、Baイオン近傍の酸素欠陥）が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰

20

* 囲気による水や炭化水素、あるいはパネル封着時のMgOや隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た水や炭化水素が蛍光体の表面の欠陥層に吸着しなくなる。

【0092】（実験4）モデル実験として、青色蛍光体の2価のEuイオンのうち、5%~60%を3価のEuイオンで置換していない蛍光体（サンプル13）を60℃90%の相対湿度中に10分間放置した後、100℃で乾燥し、その後これらの蛍光体のTDS分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、表3に示すように、水の物理吸着（100℃付近）及び化学吸着（300℃~500℃）のピークが置換処理をしたサンプル12と比較して15倍多い結果となった。

【0093】

【表3】

試料番号	蛍光体	輝度 (cd/m ²)	100V, 60Hz 5000時間後の輝度変化
12	試料番号7の蛍光体	6885	-0.25%
13*	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

* 試料番号13は比較例

【0094】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、蛍光体層を構成する青色蛍光体の2価のEuイオンのうち、5%~60%を3価Euイオンで置換することにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止することができ、PDPや蛍光灯の輝度及び寿命を改善することができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の形態に係るプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】同パネルの画像表示領域の構造を一部を断面で示す斜視図

【図3】同パネルを用いたプラズマディスプレイ装置のブロック図

【図4】同パネルの画像表示領域の構造を示す断面図

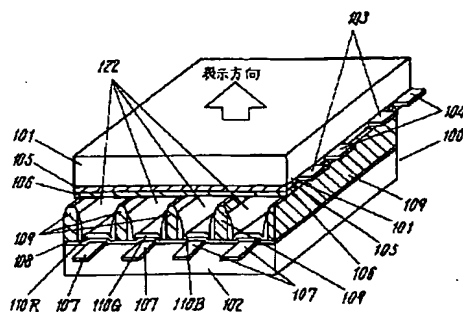
【図5】同パネルの蛍光体層を形成する際に用いるイン

キ塗布装置の概略構成図

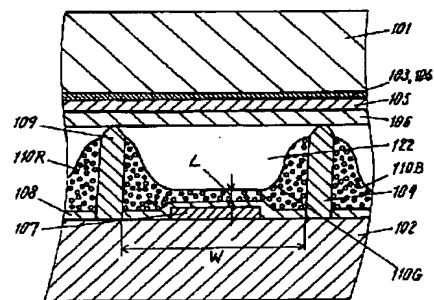
【符号の説明】

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層（赤）
- 110G 蛍光体層（緑）
- 110B 蛍光体層（青）
- 122 放電空間

【図2】

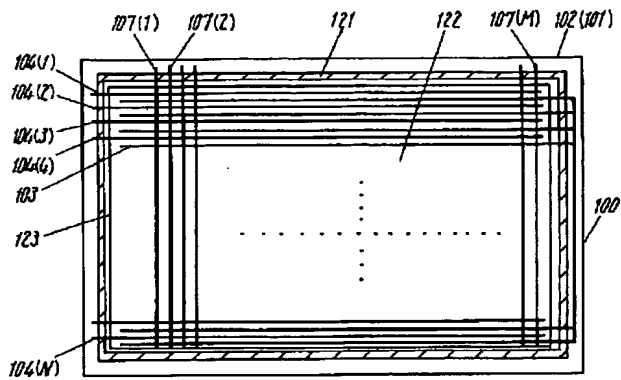


【図4】

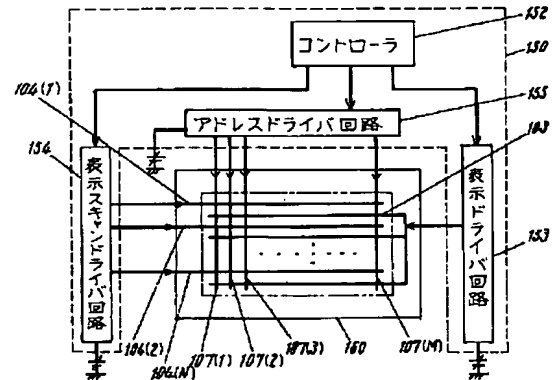


(12)

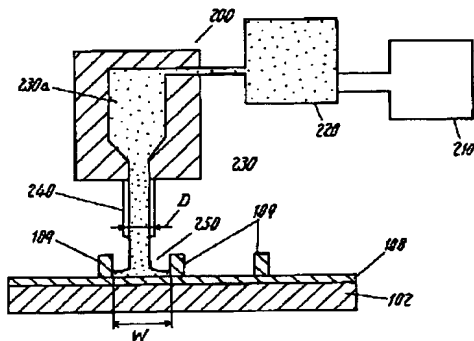
【図1】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大谷 光弘
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 青木 正樹
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 Fターム(参考) 4H001 CA04 CC04 CC05 CC08 CF02
 XA08 XA12 XA14 XA20 XA38
 XA56 YA63
 5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GG07
 MA03 MA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.